



TITLE:

4.直交化MOによる分子間相互作用 の取扱い(化学反応の基礎的諸問題 ,基研研究会報告)

AUTHOR(S):

加藤, 博史

CITATION:

加藤, 博史. 4.直交化MOによる分子間相互作用の取扱い(化学反応の基礎的諸問題,基研研究会報告). 物性研究 1972, 18(1): A13-A16

ISSUE DATE:

1972-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88443>

RIGHT:

エネルギー曲面構成上の進歩にまっところがきわめて大きいと云えよう。

参 考 文 献

- 1) M. Bodenstein, Z. Physik Chem., 13, 56 (1894)
- 2) A. Wheellev, B. Topley, H. yring, J. Chem. Phys., 4, 178 (1936)
- 3) J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., 30, 1292 (1959)
- 4) E. J. Rosenbaum, T.R. Hogness, J. Chem. Phys., 2, 267 (1934)
- 5) J. H. Sullivan, J. Chem. Phys., 46, 73 (1967)
- 6) R. Noyes, J. Chem. Phys., 48, 323 (1968), 49, 3741 (1968)
- 7) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 49, 3739 (1968)
- 8) L. M. Raff, L. Stivers, R. N. Porter, D. L. Thomson, L. B. Sims, J. Chem. Phys., 52, 3449 (1970)
- 9) L. C. Cusachs, M. Krieger, C. W. McCurdy, J. Chem. Phys., 49, 3740 (1968)
- 10) F. L. Minn, A. B. Hanratty, J. Chem. Phys., 53, 2543 (1970)
- 11) 青木, 小泉, 安盛, 日本化学会第24年会講演 (1971)
- 12) S. B. Jaffe, J. B. Anderson, J. Chem. Phys., 51, 1057 (1969)
- 13) R. N. Porter, D. L. Thomson, L. B. Sims, L. M. Raff, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3208 (1970)

4. 直変化MOによる分子間相互作用の取扱

名大教養 加 藤 博 史

分子間相互作用の扱いにおける重なり積分の重要な役割についてはすでに指摘されているが^{1~4)}, 計算は複雑となる。この報告では, 予かじめ分子間で直変化されたMOを用い, 分子間相互作用の取り扱いを容易にするとともに, 直変化MO近似の程度も検討する。

(1) 直交化MO

2分子A, Bを考え, MOを左図のようにとる。

(A) ... (B)

直交化MO, $|i^0\rangle, |k^0\rangle \dots$ は2次まで規格化された形で次のようになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{Occ. MO } i, j \quad k, l \\ \text{Vac. MO } m, n \quad p, q \\ \text{all } a \quad b \end{array} \right\} \begin{array}{l} |i^0\rangle = |i\rangle - \frac{1}{2} \sum_b^B S_{ib} |b\rangle + \frac{3}{8} \sum_b^B \sum_a^A S_{ib} S_{ba} |a\rangle + \\ |k^0\rangle = |k\rangle - \frac{1}{2} \sum_a^A S_{ka} |a\rangle + \frac{3}{8} \sum_a^A \sum_b^B S_{ka} S_{ab} |b\rangle + \end{array} \quad (1)$$

$$(1) \text{式より } \langle i^0 | i^0 \rangle = 1 + O(S^4), \quad \langle i^0 | j^0 \rangle = O(S^3),$$

$$\langle i^0 | k^0 \rangle = O(S^3) \text{ となることがわかる。}$$

(1) 分子間相互作用のエネルギー

分子間にわたる全波動関数を直交化MOを用いて

$$\Phi_0 = | \dots j^0 \bar{j}^0 \dots i^0 \bar{i}^0 \dots k^0 \bar{k}^0 \dots l^0 \bar{l}^0 \dots | \quad (2)$$

のようにとると, 全エネルギーは

$$W_G^0 = \langle \Phi_0 | \mathcal{H} | \Phi_0 \rangle \quad (3)$$

で与えられる。

いま, $i, k \dots$ が孤立系のSCF-MOであり, その軌道エネルギーを ϵ_i, ϵ_k , 孤立系の基底状態の全エネルギーを W_{AG}, W_{BG} とすると,

$$\begin{aligned} W_G^0 = & W_{AG} + W_{BG} + Q_{AB} - \sum S_{ik} \{ Q_{Aik} + Q_{Bik} - S_{ik} (Q_{Akk} + Q_{Bii}) \} \\ & - \sum \frac{S_{ip}}{4} \{ 2Q_{Aip} + 2Q_{Bip} - S_{ip} (3Q_{Bii} + Q_{App}) + S_{ip} (\epsilon_p - \epsilon_i) \} \\ & - \sum \frac{S_{km}}{4} \{ 2Q_{Akm} + 2Q_{Bkm} - S_{km} (3Q_{Akk} + Q_{Bmm}) + S_{km} (\epsilon_m - \epsilon_k) \} \end{aligned} \quad (4)$$

と与えられる。

ここで Q_{AB} は、分子A, B間の netcharge 間のクーロン相互作用に近似できる量であり^{3), 4)} Q_{Aik} , Q_{Bip} ... は,

$$Q_{Aik} = \langle i | F_A - T | k \rangle, \quad Q_{Bip} = \langle i | F_B - T | p \rangle$$

であり、 F_A は孤立分子Aの Fock演算子、 T は kinetic 部分である。

(4)式で、 S の1次の項は反撥、 S の2次の項は吸引力的に働くが、そのorderはほぼ等しいことが示される。なお、 S_{ip} , S_{km} の関与する項は電荷移動配置の寄与を与えている。

(3) 直交化MOと摂動MO

Löwdin 型直交化AO⁵⁾と異なり、本報の直交化MOは近似関数であり、例えば、Devaquet の用いた Intermolecular orbital⁴⁾ に、 $Q_{Aik} \simeq \frac{S_{ik}}{2} (Q_{Aii} + Q_{Akk})$ のごとくMO間の Mulliken 近似が成立する場合、(1)式は Devaquet のMOと S^2 まで一致し、(4)式も同様な結果を与える。この場合には、直交化MOを用いての電荷移動配置と基底状態配置との相互作用の行列要素は無視できる。従って、上の条件がほぼ成立する場合、(4)式で相互作用のエネルギーについて十分な精度で議論することが可能である。

また、3体内など多体間についても、

$$|i^0\rangle = |i\rangle - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq A} S_{i\alpha} |\alpha\rangle + \frac{3}{8} \sum_{\alpha \neq A} \sum_{\beta}^{\text{all}} S_{i\alpha} S_{\alpha\beta} |\beta\rangle + \dots \quad (5)$$

とおけば、 $O(S^2)$ まで多体間相互作用の考察が簡単に可能となる。

文 献

- 1) H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A235, 537(1956);
J. N. Murrell et al., ibid., A284, 566(1965)
- 2) L. Salem, J. Am. Chem. Soc., 90, 553(1968)

- 3) K. Fukui, H. Fujimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1989(1968)
; ibid., 42, 3399(1969)
- 4) A. Davaquet, Mol. Phys., 18, 233(1969)
- 5) P. O. Löwdin, J. Chem. Phys., 18, 365(1950)

5. 分子構造と光吸収スペクトルの関係

京大基研 垣谷俊昭

分子が反応するダイナミックスは、分子中の原子の再配列である。すなわち反応過程は分子構造の変形の過程である。簡単な分子の簡単な反応に於ては、そのダイナミックスを計算機を使って解くことができる。¹⁾ 又構造変化に応じて分子のエネルギーがどのように変わるかについて考察をすすめることによって反応の経路を求める方法が開発されている。ところで反応に直接結びつかないが、分子に摂動を加えることによって分子のふるまいがどのように変わるかを調べることも、反応の研究に於て重要である。ここでは光励起による分子変形の様子が、光吸収スペクトルにみられる振動構造と密接な関係にあることをお話しする。Franck-Condonの原理によれば、ある振動モードの平衡点が基底状態と励起状態でずれていればそのモードの振動数の間隔をもった光吸収スペクトルが得られる。しかし、一般に N コの原子からなる分子は、 $3N-6$ コの振動モードをもっており、各々のモードでFranck-Condonの原理に従った吸収線の強度分布を示すので、一般的にはなだらかな一つの吸収線が得られるはずである。にもかかわらず、いくつかの分子では、その分子固有の振動数の間隔をもった吸収構造を示す。従って、これらの分子では何らかの振動モードのみが、分子変形のメカニズムに関与しているのであろう。逆に言えば、光吸収スペクトルを解析すれば、光励起にともなう分子変形の様子を知ることができそうである。さて、電子が励起されると振動状態が変わるが、それは電子と振動の相互作用によって規定されている。この相互作用をどのような方法で考慮するかについて一つの問題点がある。何故なら、分子における電子と核の相互作用は固体における程、簡単には解けないのである。私はこの取り扱いを、共役分子に於て、